



# CdSe/CdSコア/シェル型量子ドットの励起子ダイナミクスと電子移動のフェムト秒状態選択励起分光

著者	野中 康平
発行年	2017
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10236/00027144">http://hdl.handle.net/10236/00027144</a>

# CdSe/CdS コア/シェル型量子ドットの励起子ダイナミクス と電子移動のフェムト秒状態選択励起分光

関西学院大学大学院理工学研究科  
化学専攻 玉井研究室 野中 康平

【序】現在コロイド合成法により合成された半導体ナノ粒子から外部への高効率な電荷分離が期待されており、合成や光物性に関する研究が行われている。しかし、電子や正孔が高い励起状態に存在するホットな状態からの電子移動、正孔移動などに関しては研究例が極めて少なく、まだほとんどわかっていないのが現状である。一方、コアに CdSe、シェルに CdS を用いた CdSe/CdS コア/シェル型量子ドット (QDs) は、コア領域に生成した多励起子が、アクセプター分子へのキャリア移動によって効率的に分離できることが知られている。このようなコア/シェル型 QDs の電子移動反応に関しては、励起波長依存性やシェルの厚み依存性について詳細な解析はない。本研究では、時間分解レーザー分光法を用いて、コア/シェル型 QDs の励起子ダイナミクスとアクセプター分子にメチルビオロゲン ( $MV^{2+}$ ) を用いた系の電子移動素過程の解析を行った。

【実験】Cd 前駆体に Se 前駆体を反応させることで CdSe QDs を合成し<sup>1)</sup>、SILAR 法によってそれぞれの CdSe QDs 溶液に Cd 前駆体と S 前駆体を交互に加えて加熱攪拌を行うことで QDs 表面に CdS シェルを積層させ、CdSe/CdS コア/シェル型 QDs の合成を行った<sup>2)</sup>。合成した QDs に、 $MV^{2+}$  をアクセプター分子として吸着させた系を構築した。これらの試料を時間分解レーザー分光法、特に OPA を用いたフェムト秒状態選択励起分光法を用いて、励起子ダイナミクスや電子移動素過程を解析した。

【結果と考察】合成した コア/シェル型 QDs の二次微分で特徴付けた定常状態の吸収スペクトルを図 1 に示す。吸収スペクトルは、Cd と S の前駆体を加えた回数とともにバンド端の吸収ピークが red shift を示した。これは、CdSe コアから CdS シェルへの電子の染み出しに対応し、量子閉じ込めが弱くなることによるものである。また二次微分と先行研究を利用し各ピークにおける遷移を決定した。CdSe/CdS QDs2 の 400 nm 励起の 467 nm のブリーチバンドを有する過渡吸収スペクトルから 1S 励起に伴う 478 nm 周辺の CdSe コアの 1S 電子状態の寄与を引いた結果、~461 nm に CdS シェルの 1S 励起子遷移を確認できた。さらに、CdSe/CdS QDs において、コア励起の過渡吸収スペクトルには、シェルのブリーチ信号が観測されずコア励起のみで観測されることから、コア/シェル型 QDs は Type- I である事が明らかになった。

1S 励起の過渡吸収ダイナミクスから、CdS シェル表面による電子のトラップ過程が、CdS シェルが増すことで

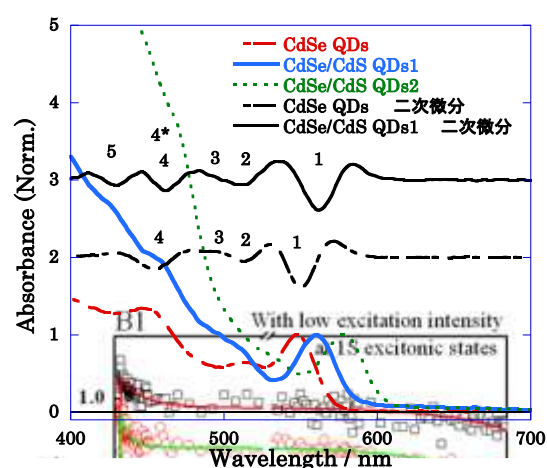


図 1 Absorption spectra and their second derivatives of CdSe QDs and CdSe/CdS core/shell QDs.

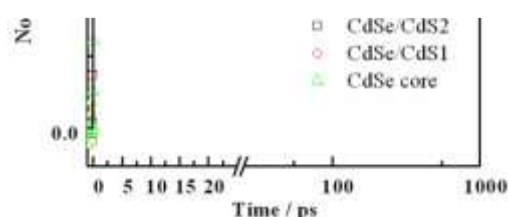


図 2 Transient absorption (1S bleach) dynamics of CdSe QDs and CdSe/CdS core/shell QDs1, 2 excited at 1S state.

コアの~1.4 ps(5%)から~4.0 ps(10%)まで長くなった。ホールトラップ過程も CdSe QDs の~10 ps から CdS シェルをつける事で~100 ps まで長くなった。従って電子および正孔のトラップ過程は CdS シェルのエネルギー障壁を通過するトンネル効果に依存しているものと考えられる。CdSe QDs および CdSe/CdS QDs のキャリア緩和過程の概略を図 3 にまとめた。

また、合成した CdSe/CdS QDs に  $MV^{2+}$  を吸着させると  $MV^{2+}$  への電子移動に起因するバンド端発光の強い消光が観測された。400 nm 励起の過渡吸収スペクトルから、CdSe/CdS QDs - $MV^{2+}$  系では非常に早いブリーチの減衰が観測されるとともに、長波長側(600-700 nm)に電子移動によって生成した  $MV^+$  ラジカル由来のブロードな正の吸収が観測された。1S 吸収のブリーチ収率と過渡吸収ダイナミクスから、CdSe/CdS QDs では量子閉じ込め次元の小さな CdSe ナノプレートと異なり、高励起状態からのホット電子移動が起こる事、およびバンド端からの電子移動はシェルの厚みが増加するにつれて遅くなったが、ホット電子移動速度はシェルの厚みにほとんど依存しない事、などが明らかになった。

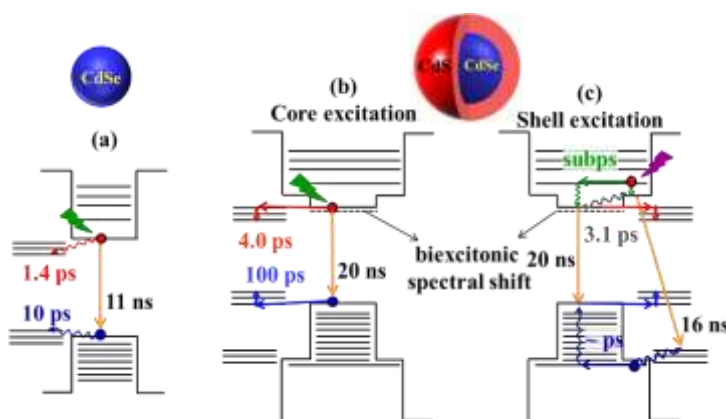


図 3 Carrier dynamics of CdSe core and CdSe/CdS2 core/shell QDs.

1) J. N. Freitas, I. R. Grova, L. C. Akcelrud, E. Arici, N. S. Sariciftci, A. F. Nogueira, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4845-4853.

2) J. Zhang, X. Zhang, J. Y. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 3904-3908.